Reaktionskinetische Studien

über die

Einwirkung von Ammoniak auf aromatische Aldehyde

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Friedrich Dobler
aus Basel

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Leipzig
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
1922

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. L. Bernoulli und Dr. H. Rupe

Basel, den 18. Dezember 1920

Prof. Dr. W. Matthies,
Dekan

(Sonderabdruck aus der Zeitschrift für physikalische Chemie. Band 101, Heft 1/2.)

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit zu eigen

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548211_0204

Reaktionskinetische Studien über die Einwirkung von Ammoniak auf aromatische Aldehyde.

Inhaltsangabe.

I. Einleitung.
II. Die analytische Untersuchungsmethode.
III. Versuchsanordnung und Herstellung der erforderlichen Lösungen.
VI. Reaktionskinetische Messungen.
V. Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz löslicher Substanzen.
VI. Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.
VII. Einfluss der Konstitution auf die Reaktionsgeschwindigkeit.
VIII. Das Gleichgewicht.
IX. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

Unter den zahlreichen Reaktionen, die die aromatischen Aldehyde zulassen, ist ihr Verhalten gegen Ammoniak von besonderem Interesse. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Benzaldehyd entsteht das bekannte Hydrobenzamid nach der Formel:

$$3\,C_6H_5CHO + 2\,NH_3 = (C_6H_5CH)_3N_2 + 3\,H_2O.$$

Diesen Vorgang betrachtete man lange Zeit als einen charakteristischen Unterschied zwischen aromatischen und aliphatischen Aldehyden, da die letzteren mit Ammoniak Aldehydammoniake liefern, wozu in der aromatischen Reihe die Analogie fehlte. Durch Untersuchungen von Francis Francis[1]) wurde die Annahme widerlegt, dass die Bildung von Derivaten der allgemeinen Formel $(ArCH:)_3N_2$ die aromatischen Aldehyde von den aliphatischen unterscheidet, die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2216 (1909).

bei gleicher Behandlung mit Ammoniak α-Oxyamine oder Umwandlungsprodukte derselben liefern, indem es ihm gelang, bei tiefer Temperatur den unbeständigen Benzaldehydammoniak

$$C_6H_5 . CH(OH) . NH . CH(OH) . C_6H_5,$$

also α,α'-Dioxydibenzylamin zu isolieren, der sich aber rasch in Hydrobenzamid verwandelt. Die Reaktion verläuft demnach in zwei Stufen:

$$2\,C_6H_5CHO + NH_3 = (C_6H_5CHO)_2 . NH_3$$
$$2\,(C_6H_5CHO)_2NH_3 = (C_6H_5CH:)_3N_2 + C_6H_5CHO + 3\,H_2O.$$

Nach der erstangeführten Gleichung wäre die Reaktion von fünfter Ordnung, nach den beiden letzteren bi- oder trimolekular zu erwarten. Reaktionen von höherer Ordnung als der zweiten sind selten, von solchen vierter oder fünfter Ordnung kennen wir je nur eine[1]).

Auf Vorschlag von Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli, dem ich auch hier meinen wärmsten Dank ausspreche, stellte ich mir zur Aufgabe, folgende Fragen zu prüfen:

1. Welche Ordnung hat obige Reaktion?
2. Welches ist der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung von Hydrobenzamid?
3. Welchen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben verschiedene Substituenten im Kern aromatischer Aldehyde?

Im Verlaufe der Untersuchungen fand ich:

1. Eine Methode zur Bestimmung von Ammoniak neben Hydrobenzamid.
2. Dass obige Reaktion zweiter Ordnung ist.
3. Dass wesentliche konstitutive Einflüsse vorhanden sind.
4. Dass die Hydramidbildung ein Gleichgewicht aufweist.

Zur präparativen Darstellung von Hydrobenzamid bestehen mehrere Angaben. Laurent[2]) stellte Hydrobenzamid durch Einwirkung von Ammoniak auf reines Bittermandelöl dar. Rochleder[3]) übergoss blausäurefreies Bittermandelöl mit wässerigem Ammoniak, reinigte die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Kristalle mit Wasser und Äther und kristallisierte sie aus Alkohol um. Er beobachtete, dass Erwärmen des Gemenges die Bildung beschleunigte. Weitere Bildungsmöglich-

[1]) Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 595 (1913); Journ. Chem. Soc. 1898, S. 410; Trans. Chem. Soc. **83**, 703 (1913).

[2]) Ann. d. Chemie **21**, 130 (1837).

[3]) Ann. d. Chemie **41**, 89 (1842).

keiten von Hydrobenzamid durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzylidenacetat beobachtete Wicke[1]) und auf Benzylidenchlorid Engelhardt[2]).

II. Die analytische Untersuchungsmethode.

Zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrobenzamidbildung musste vor allem eine analytische Untersuchungsmethode ausgearbeitet werden, um in jedem Augenblick die Mengen der umgesetzten Reaktionskomponenten oder einer derselben bestimmen zu können. Die Lösung dieser Aufgabe stiess auf unerwartete Schwierigkeiten. In Kürze nenne ich im folgenden die von mir versuchten Wege.

Die ersten Versuche gingen darauf hinaus, den mit fortschreitender Reaktion abnehmenden Ammoniakgehalt des Reaktionsgemisches mit Salzsäure titrimetrisch zu bestimmen. Die Vorversuche, die mit Methylorange als Indikator durchgeführt wurden, waren wenig befriedigend. Der ungenau eingetretene Farbenumschlag verschwindet rasch und der Zusatz neuer Säure ist erforderlich, um für einige Zeit bestehenbleibende Rotfärbung zu erreichen. Versuche zeigten, dass auf diese Weise keine genauen und zuverlässigen Zahlen gewonnen werden können. Die Erklärung dazu liegt in dem Verhalten von 0·2 norm. Salzsäure auf Hydrobenzamid gelöst in wässerigem Alkohol. Hydrobenzamid wird nämlich unter diesen Bedingungen mit Salzsäure quantitativ titriert, wobei 1 Mol Hydrobenzamid 2 Mole Salzsäure erfordert. Wird daher in meinen Versuchsreihen titriert bis die Umschlagsfarbe bestehen bleibt, so kann keine Ammoniakabnahme festgestellt werden, da zur Bildung von 1 Mol Hydrobenzamid 2 Mole Ammoniak nötig sind. — Schwache Säuren können zur Titration von Ammoniak nicht verwendet werden; so fällt auch Essigsäure, die Hydrobenzamid nicht aufspaltet, ausser Betracht.

Ammoniak lässt sich mit Oxalsäure quantitativ titrieren, wenn Lackmoid oder Rosolsäure als Indikatoren verwendet werden. Versuchsergebnisse wiesen hingegen die Verwendung von Oxalsäure ab, da Hydrobenzamid von letzterer ebenfalls zersetzt wird.

Es schien mir notwendig, der Titration eine Trennung der Komponenten voranzuschicken, die allerdings wegen der Unbeständigkeit der Hydramide wenig Aussicht auf Erfolg zu haben schien. Muss doch an jede brauchbare Analysenmethode die Bedingung geknüpft

---

[1]) Ann. d. Chemie **102**, 368 (1857).
[2]) Ann. d. Chemie **110**, 78 (1859)

sein, dass die Reaktion in den entnommenen Proben sofort unterbrochen wird, und dass beim nachfolgenden Analysengang eine Verschiebung im Verhältnis der Reaktionskomponenten untereinander nicht mehr stattfinden darf. Zu diesem Zwecke wurde versucht, Ammoniak neben Hydrobenzamid mit Baryt- und Kalkwasser abzudestillieren. Kam festes Hydrobenzamid zur Verwendung, so wurde dieses zu 5% bei einer Fehlergrenze von ±0·3% aufgespalten. In Lösung oder feinster Verteilung hingegen wird Hydrobenzamid durch die Destillation nahezu quantitativ zersetzt. — Versuche zur gravimetrischen Bestimmung von Ammoniak oder Benzaldehyd blieben für den vorliegenden Fall erfolglos.

Titrimetrische Versuche mit verschiedenen Indikatoren.

Ich beabsichtigte, einen Indikator zu ermitteln, der wohl auf Ammoniak, nicht aber auf Hydramide reagiert. Es gibt ähnliches, wo solche Aufgaben auf diesem Wege gelöst werden konnten. So fand L. Storch[1]) beim Bestimmen von Ammoniak neben Pyridinbasen, dass mit Schwefelsäure und Benzopurpurin als Indikator die Gesamtbasenmenge, mit Lakmus aber, welches auf Pyridin nicht einwirkt, nur das Ammoniak titriert wird. Nach Lösekann[2]) reagiert Hexamethylentetramin mit Methylorange dreibasisch, während es sich nach Eschweiler[3]) gegenüber Lakmus und Phenolphtalein vierbasisch verhält.

Nach vielen erfolglosen Bemühungen fand ich schliesslich in Hämatoxylin einen solchen Indikator, mit dem ich Ammoniak neben Hydrobenzamid titrieren konnte, wozu 0·2 norm. Salzsäure verwendet wurde.

In einem Vorversuch, in dem Hydrobenzamid gebildet wurde, verbrauchten zur Titration zu gleicher Zeit entnommene Proben mit:

Methylorange	Hämatoxylin
14·4 ccm	14·1 ccm
11·2 „	10·0 „
9·5 „	8·0 „

Die einfachste Kontrolle, Ammoniaklösung von bekanntem Gehalt nach Zusätzen von Hydrobenzamidlösung zu titrieren, ist deshalb nicht

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **27**, 42 (1888).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1565 (1889).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1929 (1889).

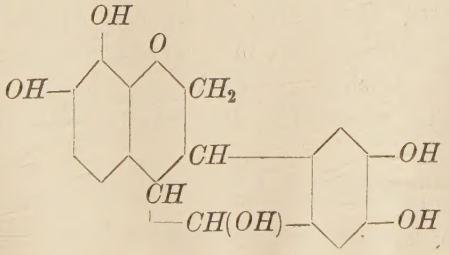
ganz sicher, weil Hydrobenzamid schon beim Auflösen in Alkohol zum Teil zerfällt in Benzaldehyd und Ammoniak, wodurch bei der Titration sowieso zu hohe Werte erhalten werden. Darüber belehren uns einige Zahlen.

Tabelle 1.

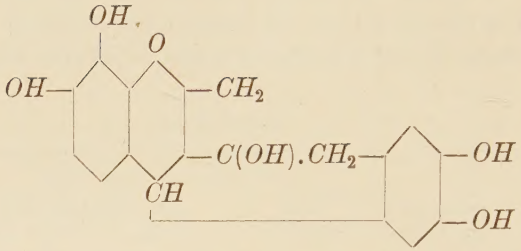
Normalität der Säure	Titration von Ammoniak ohne Hydrobenzamid	mit Hydrobenzamid 5 ccm mit 0·40 g	mit Hydrobenzamid 10 ccm in 100 ccm
1. 0·18	16·10	16·35	16·55
2. 0·18	14·65	15·25	15·75
3. 0·09	14·45	15·30	—

Bei 1. Hydrobenzamidlösung frisch, bei 2. Hydrobenzamidlösung 10 Stunden alt, ebenso bei 3.

Beim Eingiessen der Proben in Wasser entsteht durch das ausfallende Hydrobenzamid eine Trübung, die durch geringen Ätherzusatz behoben werden kann; wodurch auch das Titrieren erleichtert wird. In den meisten Fällen kann mit einiger Übung mit gleicher Genauigkeit auch ohne Ätherzusatz gearbeitet werden. 0·2 norm. Salzsäure gibt besseren Umschlag wie die 0·1 norm. Salzsäure. Es ist nicht ausgeschlossen, dass während der Titration zu einem geringen Teil auch Hydrobenzamid aufgespalten wird. Dem versuche ich nach Möglichkeit dadurch zu begegnen, dass ich während der Titration lokalen Säureüberschuss vermeide, indem ich die Säure unter fortwährendem, energischem Umschütteln rasch tropfenweise zufliessen lasse. Der Farbenumschlag des Indikators, der bei einer Wasserstoffionenkonzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ von bräunlich mit Stich ins Rote in grüngelb erfolgt, ist leicht zu erkennen. Die grüngelbe Farbe weicht im Verlauf $^1/_2$—1 Minute wieder der bräunlichroten. Über die Theorie der Hämatoxylintitration will ich hier nichts aussagen, da für die Zusammensetzung des Hämatoxylins noch zwei Formeln in Frage stehen:



und



Abderhalden[1]) bietet eine Zusammenstellung der betreffenden Literatur. — Beim Einhalten der genannten Arbeitsbedingungen ist es möglich, mit dieser Methode gute Resultate zu erzielen, wie auch die späteren definitiven Versuche beweisen.

III. Versuchsanordnung und Herstellung der Lösungen.

Nachdem die analytische Grundlage ausgearbeitet war, konnte ich an die Wahl einer geeigneten Versuchsanordnung herantreten.

Um die störenden Einflüsse der Temperaturänderungen auf den Reaktionsgang auszuschalten, verwendete ich einen Ostwaldschen Thermostaten mit Toluolquecksilberregulator in ähnlicher Anordnung, wie er bei Fr. Bürki[2]) sowie bei G. Piazza[3]) in Gebrauch stand. Bei vorsichtigem Arbeiten erhielt ich die Temperatur bei einer Schwankung von $^1/_{50}°$ konstant; über Nacht war mit Schwankungen von $^1/_{20}°$ zu rechnen. Da gewöhnlich bei 20°, später auch bei 30, 40 und 50° gearbeitet wurde, konnte als Heizflüssigkeit Wasser verwendet werden.

Um für die Messungen geeignete Bindungen zu finden, insbesondere ein günstiges Konzentrationsgebiet, ging ich von den in der Einleitung erwähnten Angaben zur präparativen Darstellung aus. Dabei mussten eine Reihe von Punkten berücksichtigt werden. Vor allem mussten Benzaldehyd und Ammoniak in Lösung bleiben. Es wurden für jede Versuchsreihe zwei Lösungen hergestellt: eine Lösung von Benzaldehyd in 95% Alkohol und eine solche von Ammoniak in demselben Lösungsmittel. Der hierzu verwendete Alkohol wurde jedesmal über Kalk frisch destilliert, um ihn, wenigstens um sicher zu gehen, vollständig frei von Aldehyd und Säure zu erhalten. Dabei wurde nur die mittlere Fraktion verwendet. Der Alkohol hatte das spez. Gewicht

---

[1]) Das biochemische Handlexikon, 6. Bd., S. 142 (1911).

[2]) Diss., Basel (1918).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 183 (1919).

0·816, war also 95prozentig. Bei der Herstellung der alkoholischen Benzaldehydlösung musste die äusserst leichte Oxydierbarkeit des Benzaldehyds berücksichtigt werden; ferner musste es möglich sein, die Versuche mit denselben Konzentrationen zu wiederholen. Käuflicher Benzaldehyd wurde nach Wasserdampfdestillation der Destillation im Vakuum über Wasserstoff unterworfen. Versuchsergebnisse veranlassten mich, auf die Reinheit des Wasserstoffs grösste Vorsicht zu verwenden. Der Wasserstoff wurde deshalb aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure gewonnen und passierte nacheinander Waschflaschen und Rohre von Silbernitrat-, Permanganat- und Pyrogallollösung, ferner konzentrierte Natronlauge, Natronkalk, Chlorcalcium und ein Watte-

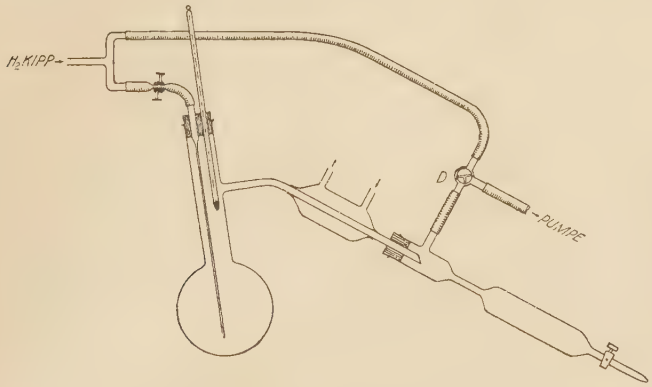


Fig. 1.
Destillationseinrichtung.

filter und gelangte, auf diese Weise gereinigt, in den Fraktionnierkolben, aus dem der Benzaldehyd bei 12 mm Druck konstant bei 66—67° in eine Vorlage von besonderer Form überdestilliert, wie dies Fig. 1 zeigt.

Die Vorlage fasste von dem gut eingeschliffenen Hahn an bis zu einer Marke, die in dem 4 mm weiten Rohr angebracht war, genau 25·36 ccm Benzaldehyd, die bei 15° 26·52 g Benzaldehyd entsprechen, womit ohne jede Wägung und ohne jedes Umfüllen direkt 250 ccm einer norm. Benzaldehydlösung hergestellt werden konnte. Vor Beginn der Destillation wurde die Apparatur auf etwa 15 mm evakuiert, darauf mit Wasserstoff aus dem Kippschen Apparat mittels der Kapillare und des Dreiweghahns *D* der Druck ausgeglichen, aufs Neue evakuiert, wodurch der Sauerstoffgehalt auf etwa den 2500. Teil fiel und damit gravimetrisch nicht mehr nachweisbar war.

Darauf konnte die Destillation beginnen. Ein eventueller Vorlauf wurde durch den Hahn *H* abgelassen. Um die Destillation zu unterbrechen, lässt man durch den Dreiweghahn Wasserstoff einfliessen bis der Unterdruck verschwunden ist. Nachdem sich das Destillat auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, wird die Vorlage, ohne dass sie vom Destillierkolben entfernt wird, senkrecht gestellt, worauf durch Abfliessenlassen der Benzaldehyd auf die Marke in der verengten Stelle der Vorlage eingestellt wird. Im Ausflussrohr zurückbleibender Benzaldehyd wird mit Filtrierpapier entfernt. So vorbereitet, wird die Vorlage mit einem mit Wasserstoff gefüllten, 250 ccm fassenden Masskolben, verbunden; in diesen wird der Benzaldehyd unter Nachfliessen von Wasserstoff abgelassen, worauf die Vorlage vom Destillierkolben abgehoben wird. Durch die Vorlage wird frisch destillierter Alkohol mehrmals nachgeschüttet, wodurch der Benzaldehyd überschichtet wird. Ohne umzuschütteln wird der verschlossene Masskolben in einem Kasten aufbewahrt. Erst am folgenden Tag, kurz vor Gebrauch der Lösung, wird der Kolben durchgeschüttelt und mit Alkohol bis zur Marke aufgefüllt, worauf die alkoholische Benzaldehydlösung gebrauchsfertig ist. Bei dem ganzen Vorgang wurde stets darauf geachtet, dass nicht in direktem Tageslicht gearbeitet wurde, um die Oxydation nach Möglichkeit zurückzuhalten, da die Geschwindigkeit der letzteren ganz wesentlich von der Lichtstärke abhängt. So fand Schönbein[1]) im Dunkeln keine nachweisbare Oxydation.

W. P. Jorissen[2]) wies im Dunkeln eine sehr langsame Reaktion nach, die schon im diffusen Licht etwa 100 mal schneller verlief.

Das Entnehmen der alkoholischen Benzaldehydlösung erfolgte mit Pipette im diffusen Tageslicht.

Zu der oben erwähnten sorgfältigen Reinigung des Wasserstoffs wurde ich durch eine noch unerklärte Erscheinung gezwungen. Es kam nämlich in drei sorgfältig vorbereiteten Versuchsreihen vor, dass der Benzaldehyd in keine messbare Reaktion eintrat. Der dabei verwendete Benzaldehyd wurde im Vakuum über Wasserstoff destilliert, der aus Zinkblech und Schwefelsäure gewonnen wurde, und ohne besondere Reinigung zur Verwendung gelangte. Ich schloss daher zunächst auf Grund dieser Erfahrung, dass ganz reiner Benzaldehyd überhaupt nicht in Reaktion trete. Zu diesem Schlusse wurde ich umsomehr gedrängt, als ich durch Zugabe von Verunreinigungen wie

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **74**, 331 (1858).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 58 (1897).

Ammoniumchlorid eine sofort einsetzende Reaktion auslösen konnte. Als ich zur Verwendung von ganz reinem Wasserstoff schritt, um meine Ergebnisse zu erhärten, zeigte es sich, dass der so gewonnene Benzaldehyd ganz normal mit Ammoniak Hydrobenzamidbildung einging. Da sich dieses Ergebnis immer wieder gut reproduzieren liess, so wurde ich gezwungen, letztern Vorgang als den normalen anzusehen und meine erstgefasste Annahme fallen zu lassen. Den reaktionsunfähigen Benzaldehyd musste ich jetzt vielmehr als verunreinigt ansehen, ohne die Ursache dieser Verunreinigung, die besser als „Vergiftung" bezeichnet wird, zu kennen. In Versuchen, wo ich die „Vergiftung" absichtlich bewirken wollte, gelang diese nicht. Eine ganz ähnliche Beobachtung machte E. Stern[1]) bei einer Untersuchung über die chemische Kinetik der Benzoinsynthese.

Die Konzentration der alkoholischen Ammoniaklösung, die jeweilen titrimetrisch kontrolliert wurde, war so bemessen, dass bei Anwendung gleicher Volumina der beiden Lösungen, diese der Reaktionsgleichung entsprechend, in äquimolekularem Verhältnis standen. Die Lösungen wurden im Thermostaten auf die betreffende Temperatur vorgewärmt. — Um den Einfluss der zu den Messungen verwendeten Glaskolben auf die Reaktionsgeschwindigkeit auszuschalten oder wenigstens gleichzuhalten, wurden alle Messungen nur in drei verschiedenen Kolben ausgeführt; diese wurden vor jedem Versuch, um unkontrollierbare katalytische Einflüsse durch das Lösungsmittel auszuschliessen, nur der Wasserdampfreinigung unterworfen. — Als Nullpunkt der Reaktion notierte ich den Zeitpunkt, wo ich nach Abpipettieren durch Umschütteln beide Lösungen innig mischte. Als Unterbrechungspunkt für die Reaktion wurde der Augenblick gewählt, in welchem die Proben zur Hälfte aus der Pipette geflossen waren; darauf beziehen sich alle Zeitangaben.

IV. Reaktionskinetische Messungen.

Um dem Vorgang der Hydrobenzamidbildung quantitativ zu entsprechen, müssen 5 Moleküle aufeinander einwirken, wie folgende Gleichung besagt:

$$3\,C_6H_5CHO + 2\,NH_3 = (C_6H_5CH)_3N_2 + 3\,H_2O.$$

Würde der Vorgang ohne Zwischenreaktionen verlaufen, so müsste sich die Ordnung der Reaktion als fünffach molekular erweisen. Wie nun die Erfahrung lehrt, ist im allgemeinen der Reaktionsmechanismus

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 520 (1905).

ein einfacher und die Ordnung der Reaktionen meistens mono-, bi-, seltener trimolekular, was dadurch zu erklären ist, dass solche komplizierte Vorgänge nacheinander stufenweise verlaufen. Für die vorliegende Reaktion ist die stufenweise Bildung durch die Untersuchungen von Francis Francis[1]) sehr wahrscheinlich gemacht, wenn nicht gar bewiesen; darnach bildet sich, wie schon in der Einleitung ausgeführt wurde, zuerst ein Aldehydammoniak und daraus das entsprechende Hydramid. Die Geschwindigkeitsmessung kommt voraussichtlich, da beide Reaktionen nebeneinander verlaufen, auf eine Bestimmung der mittleren Geschwindigkeit beider Reaktionen hinaus oder, verläuft eine Reaktion viel schneller als die andere, so wird die Messung in der Hauptsache die Geschwindigkeit und den Typus der langsameren Reaktion ergeben. Die Bildungsgleichung des Aldehydammoniaks lässt eine trimolekulare,

$$2\,C_6H_5CHO + NH_3 = C_6H_5CH\,.\,(OH)\,.\,NH\,.\,(OH)CH\,.\,C_6H_5;$$

diejenige der Hydramidbildung aus Aldehydammoniak

$$2\,C_6H_5CH\,.\,(OH)\,.\,NH\,.\,(OH)CH\,.\,C_6H_5 = (C_6H_5CH{:})_3N_2 + C_6H_5CHO + 3\,H_2O$$

eine bimolekulare Reaktionsordnung erwarten.

Bildung des Hydrobenzamids.

Es wird auf die Wiedergabe von Versuchen verzichtet, die wegen irgendwelcher Störung nur wenige Messungen erlaubten und eine nur unvollständige Reaktionskurve ergeben haben. Störungen und Unregelmässigkeiten traten bei den Vorversuchen häufig ein, die aus diesem Grunde in grosser Zahl durchgeführt werden mussten, bis es mir gelang, bei der Versuchsanordnung und Herstellung der Lösungen in der oben beschriebenen Weise vorzugehen, wodurch reproduzierbare Verhältnisse gewonnen wurden.

In den nachfolgenden Tabellen bedeutet t die Zeit ausgedrückt in Minuten. Die Anfangskonzentration a wurde durch Titration zur Zeit Null bestimmt und in ccm der verbrauchten 0·1865-norm. Salzsäure ausgedrückt; in demselben Masse sind angegeben mit $(a - x)$ die unverbrauchte Ammoniak- bzw. Benzaldehydmenge und mit x der umgesetzte Ammoniak bzw. Benzaldehyd. k ist berechnet auf 1 Mol im Liter, der Formelausdruck daher multipliziert mit $\frac{1000 \cdot 5}{0{\cdot}9325}$.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2216 (1909).

Die erste Frage, deren Lösung experimentell versucht wurde, war die nach der kinetischen Ordnung der Reaktion. Darüber können nach van't Hoff Versuche mit verschiedenen Anfangskonzentrationen entscheiden. Für eine n-molekulare Reaktion gilt die Beziehung, dass die zum Umsatz eines bestimmten Teiles der Anfangskonzentration erforderliche Zeit der $(n-1)$-ten Potenz der Anfangskonzentration umgekehrt proportional ist. Erweist sich somit in Versuchen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen das Produkt $a \cdot t$ für gleichprozentigen Umsatz als konstant, so haben wir darin ein sicheres Kriterium für die zweite Reaktionsordnung.

Folgende Zusammenstellung ist in diesem Sinne durchgeführt, wobei die Ergebnisse von Versuch (2) und (3) zugrunde gelegt sind. Die Zeiten für 10-, 15- und 20-prozentigen Umsatz sind graphisch ermittelt.

a	t für Umsatz von			bimolekular: $a \cdot t$			trimolekular: $a^2 \cdot t$		
	10%	15%	20%	10%	15%	20%	10%	15%	20%
16·10	160	252	356	**2576**	**4057**	**5732**	4147	6532	9228
10·90	244	373	528	**2660**	**4066**	**5755**	2899	4432	6273

Damit ist bewiesen, da das Produkt $a \cdot t$ von der Anfangskonzentration unabhängig ist, dass die Reaktion von der zweiten Ordnung ist. Bei gleichen molaren Anfangskonzentrationen für beide Komponenten gilt somit die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2.$$

Hieraus folgt durch Integration:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a - x)}.$$

Nach diesem Ausdruck sind folgende Versuche berechnet worden.

Versuch 1. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 20{\cdot}0°$.

t	$a - x$	x	x%	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
32	16·02	0·08	0·5	0·013
263	13·60	2·50	15·5	0·233
274	13·50	2·60	16·2	0·234
354	12·90	3·20	19·9	0·233
672	10·98	5·12	31·8	0·231
1840	8·30	7·80	48·5	0·170

Mittel: $k = 0{\cdot}233$

Versuch 2. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 20°$.

t	$a - x$	x	$x\%$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
125	14·80	1·30	8·1	0·234
262	13·60	2·50	15·5	0·234
315	13·13	2·97	22·6	0·239
380	12·70	3·40	21·1	0·235
417	12·45	3·65	22·7	0·234
547	11·67	4·43	27·5	0·231
830	10·33	5·77	35·8	0·224
1380	9·60	6·60	40·4	0·163

Mittel: $k = 0{\cdot}234$

Versuch 3. $a = 10{\cdot}90$ ccm. $\vartheta = 20°$.

Mittel: $k = 0{\cdot}231$.

Das arithmetische Mittel aus diesen drei Werten beträgt

$$k_{20} = 0{\cdot}233,$$

welchen Wert ich als definitiv betrachte.

Anfänglich ist die Reaktion stark verzögert und erreicht erst die normale Geschwindigkeit nach etwa 100 Minuten; darauf wird k völlig konstant, um nach ungefähr 800 Minuten einen fallenden Gang anzunehmen. Aus diesem Grunde sind zur Bestimmung des Mittels nur die Werte innerhalb dieser Zeitperiode berechnet worden.

Wie weiter aus den Versuchen zu erkennen ist, tritt eine Gegenwirkung auf, da die Reaktion einem Gleichgewicht zustrebt, das bei 20° für $x = 48\%$ erreicht sein dürfte. Das Abfallen von k in der Nähe des Gleichgewichts hat daher seine Ursache in der entgegenwirkenden Reaktion. Solange wir aber vom Gleichgewicht hinreichend entfernt sind, zeigt k befriedigende Konstanz, und somit können wir in der Berechnung die Gegenwirkung vernachlässigen. Nach der bimolekularen Ordnung zu schliessen, wird in den Versuchen nicht die Bildung der ersten Stufe, des Benzaldehydammoniaks, sondern die sogleich eintretende, langsamer verlaufende Umwandlung desselben in Hydrobenzamid gemessen. Die Anfangskonzentration der wirklich gemessenen Reaktion ist demnach nicht bestimmt, weshalb die Berücksichtigung der Gegenreaktion in der Berechnung nicht durchgeführt werden kann.

Würde die zweite Stufe der Reaktiou nicht sogleich beginnen, so müsste sich die Reaktion anfänglich als trimolekular erweisen. Letzteres ist nicht der Fall, wie aus Versuch 4 hervorgeht, der den ersten Teil der Reaktion genauer bestimmt. In diesem Versuch ergeben sich

die Werte, berechnet sowohl auf bimolekular als auch auf trimolekular, nicht genügend konstant.

Versuch 4. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 20°$.

t	$a - x$	x	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x(2a-x)}{2a(a-x)^2}$
23	16·02	0·08	0·057	0·242
34	15·94	0·16	0·098	0·328
53	15·78	0·36	0·151	0·509
80	15·40	0·70	0·189	0·644
110	14·95	1·15	0·233	0·805

V. Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz löslicher Substanzen.

Schon Ostwald[1]), Arrhenius[2]) u. a. haben zu wiederholten Malen den Einfluss, speziell von Neutralsalzen, auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen untersucht. Zu Untersuchungen nach dieser Richtung hin wurde ich durch das Ergebnis des folgenden Versuches gedrängt; dieser zeigte nämlich, dass das Alter der Benzaldehydlösung auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen deutlichen Einfluss ausübt. Versuch 5 wurde vorgenommen mit einer 10 Tage alten Lösung, die in Masskolben im Kasten aufbewahrt wurde.

Versuch 5. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 20°$.

Mittel: $k = 0{\cdot}257$.

Alte Lösungen ergeben also eine erhöhte spez. Reaktionsgeschwindigkeit. Diese kann ihre Ursache nur darin haben, dass sich die Benzaldehydlösung chemisch verändert hat, was in der leichten Oxydierbarkeit des Benzaldehyds gesucht werden darf. Dabei ist zunächst noch unentschieden, ob die als Endprodukt der Benzaldehydoxydation auftretende Benzoesäure oder ein anderes Oxydationsprodukt des Benzaldyds[3]) reaktionsbeschleunigend wirkt. Eine rasche Klärung dieser Frage ergibt sich aus einem Versuch, der mit einem Zusatz von Benzoesäure vorgenommen wurde.

Durch den geringen Zusatz von Benzoesäure — die Lösung ist in bezug auf letztere 0·01 normal — wurde die spez. Reaktionsgeschwin-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **23**, 209 (1881).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 110 (1887).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 811 (1913); Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 858, 1569, 2485 (1900); Ann. d. Chemie **298**, 292 (1897).

digkeit mehr als verdoppelt; die Konstanten fallen leicht. Auch bei den alten Lösungen dürfte demnach ein Gehalt an Benzoesäure die Ursache der Reaktionsbeschleunigung sein.

Versuch 6. $a = 15{\cdot}70$ ccm. $\vartheta = 20°$.

100 ccm Lösung + 2 ccm 0·5-norm. Benzoesäurelösung.

t	$a-x$	x	$x\%$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
47	14·45	1·25	8·0	0·629
95	13·40	2·30	14·6	0·617
273	10·75	4·95	31·5	0·576
305	10·40	5·25	33·4	0·562
331	10·32	5·38	34·3	0·538
408	9·70	6·00	38·2	0·518
				Mittel: $k = 0{\cdot}584$

Die Wirkung der Benzoesäure liegt, wie später ausgeführt wird, in einer Dissoziationsverschiebung der einen Komponente. Die Veränderung der spez. Reaktionsgeschwindigkeit hängt nicht von der Benzoesäure als solche, sondern nur von deren Säurecharakter ab. Daraus folgt, dass auch andere Stoffe, welche die Dissoziation des Ammoniaks beeinflussen, die Geschwindigkeit verändern müssen. Die nächsten Versuche geben darüber weiteres Material. So wurde die Reaktion gemessen bei Zusatz von 2, 3, 4 ccm 2-norm. Ammoniumchloridlösung zugegeben zu 100 ccm Reaktionsflüssigkeit.

Die Versuche zeigen, dass eine kleine Ammoniumchloridmenge die Hydrobenzamidbildung wesentlich beschleunigt, und zwar derart, dass für Versuch 7 ein 5mal, in Versuch 9 ein 10mal grösserer Wert für k erwächst, wenn wir in jedem Fall die Anfangswerte betrachten im Vergleich zu $k = 0{\cdot}233$.

Versuch 7. $a = 15{\cdot}70$ ccm. $\vartheta = 20°$.

100 ccm Lösung + 2 ccm 2-norm. NH_4Cl-Lösung.

t	$a-x$	x	$x\%$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
19	14·80	0·90	5·7	1·093
37	14·10	1·60	10·2	1·047
55	13·30	2·40	14·9	1·121
162	10·45	5·25	33·4	1·059
258	9·10	6·60	42·0	0·960
331	8·45	7·25	46·2	0·885
440	8·05	7·65	48·7	0·738

Versuch 8. $a = 15{\cdot}50$ ccm. $\vartheta = 20°$.
100 ccm Lösung + 3 ccm 2-norm. NH_4Cl-Lösung.

t	$a-x$	x	$x\%$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
18	14·50	1·00	6·5	1·325
65	12·20	3·30	21·3	1·440
93	11·35	4·15	26·8	1·360
118	10·80	4·70	30·3	1·276
265	8·95	6·55	42·3	0·955
306	8·72	6·78	43·7	0·879
386	8·50	7·00	45·2	0·738
459	8·45	7·05	45·5	0·629
500	8·40	7·10	45·8	0·585

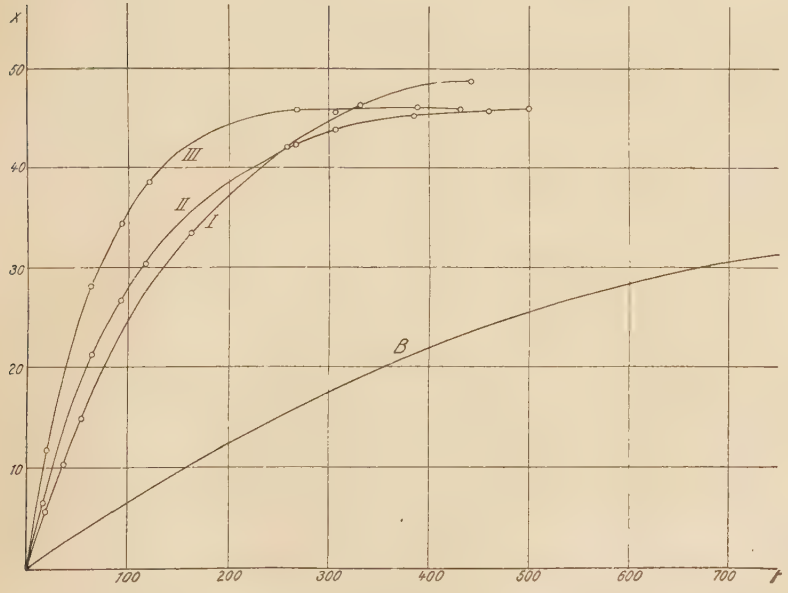


Fig. 2.
Hydrobenzamidbildung mit Ammoniumchloridzusatz bei 20° C.
Kurve B: Benzaldehyd (Versuch 1 u. 2); Kurve I—III: Versuch 7—9.

Die Konstante k weist fallenden Gang auf, was übrigens schon beim Versuch mit Benzoesäurezusatz auftrat, und im letzten Versuch am grössten wurde.

Fig. 2 gibt eine graphische Darstellung der Versuche 7—9. Daraus erkennt man mit grosser Deutlichkeit, dass für die Hydrobenzamidbildung ein echtes Gleichgewicht existiert. Die Betrachtung der drei

Versuch 9. $a = 15{\cdot}30$ ccm. $\vartheta = 20°$.
100 ccm Lösung + 4 ccm 2-norm. NH_4Cl-Lösung.

t	$a-x$	x	$x\%$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
20	13·50	1·80	11·8	2·336
66	11·00	4·30	28·1	2·076
94	10·05	5·25	34·3	1·948
120	9·40	5·90	38·6	1·833
267	8·28	7·02	45·9	1·113
307	8·35	6·95	45·4	0·950
388	8·25	7·05	46·1	0·772
430	8·30	7·00	45·8	0·687

letzten Versuche zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der angewandten Ammoniumchloridmenge abhängt. Um zu entscheiden, ob zwischen der Geschwindigkeit der Hydrobenzamidbildung und der Konzentration des Ammoniumchlorids eine gewisse Proportionalität besteht, konnte ich die Tatsache benutzen, dass die Hydrobenzamidbildung dem Reaktionsgesetz zweiter Ordnung folgt, also dass die Beziehungen

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

und

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

gelten. Versuchen wir eine neue Konstante einzuführen und setzen wir an Stelle von k $K' \cdot C_{NH_4Cl}$, worin C_{NH_4Cl} die Konzentration von Ammoniumchlorid bedeutet, so erhalten wir:

$$\frac{dx}{dt} = K' \cdot C_{NH_4Cl}(a-x)^2$$

und

$$K' \cdot C_{NH_4Cl} = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)};$$

dabei ist also:

$$K' = \frac{k}{C_{NH_4Cl}}.$$

Der Anwendung dieses Proportionalitätsgesetzes kann natürlich entgegengehalten werden, dass die Konstanten je einer Versuchsreihe in Wirklichkeit fallen. Diese fallende Tendenz ist in den Versuchen nicht stark verschieden und beeinträchtigt die Vergleichbarkeit nicht wesentlich, besonders da ich für die Berechnung nur die vier ersten Werte jeder Versuchsreihe berücksichtigt habe. Die berechneten

K'-Werte, von denen nachstehend die Mittel gegeben sind, zeigen die annähernde Richtigkeit dieses Proportionalitätsgesetzes. So erhielt ich in:

	Versuch 7	Versuch 8	Versuch 9
für $K' =$	0·540	0·448	0·509

Der Einfluss eines andern Ammoniumsalzes, von Ammoniumsulfat, wurde in Versuch 13 untersucht.

Das in wässeriger Lösung zugesetzte Ammoniumsulfat fällt sofort zum grössten Teil wieder aus. Durch Zusatz von Ammoniumsulfat wird die spez. Reaktionsgeschwindigkeit nicht verändert. Der Mittelwert von k mit 0·233 deckt sich genau mit dem für dieselbe Reaktion ohne Zusatz von Substanzen erhaltenen Wert ($k = 0{\cdot}233$).

Versuch 13. $a = 15{\cdot}70$ ccm. $\vartheta = 20°$.

100 ccm Lösung + 2 ccm 2-norm. Ammoniumsulfatlösung.

Mittel: $k = 0{\cdot}233$.

Versuche ich hier, die durch Zusätze aufgetretenen Veränderungen der spez. Reaktionsgeschwindigkeit von einem gemeinsamen Gesichtspunkte aus zu bewerten und eine Theorie darüber aufzustellen, die ich dann in zwei späteren Versuchen bekräftigen will.

Es sei hier daran erinnert, dass Benzaldehyd weder von Ammoniumchlorid noch von Benzoesäure chemisch verändert wird. Die Erscheinungen als katalytische Wirkungen hinzustellen, wäre ein nichtssagender Ausweg, besonders da eine sehr einfache Erklärung auf der Hand liegt.

Ammoniak ist in der alkoholischen Lösung, wenn auch nur in geringem Masse, dissoziiert in $NH_4^{\cdot}$- und OH'-Ionen. Das Massenwirkungsgesetz liefert die Gleichgewichtsbedingung;

$$\text{Konz. } NH_4^{\cdot} \times \text{Konz. } OH' = K \times \text{Konz. } NH_4OH.$$

Erhöhe ich auf der linken Seite die Konzentration der $NH_4^{\cdot}$-Ionen, so muss um den gleichen Betrag die Konzentration der OH'-Ionen vermindert werden, damit das Gleichgewicht nicht gestört wird. Dieses geschieht z. B. durch Zusatz eines stark dissoziierten Salzes wie Ammoniumchlorid. Der basische Charakter von Ammoniak wird dadurch bedeutend herabgesetzt. — Die gleiche Veränderung wird auch durch Zusatz von Benzoesäure herbeigeführt. Hier werden die OH'-Ionen durch teilweise Neutralisation verringert, dadurch die Konzentration der $NH_4^{\cdot}$-Ionen vergrössert. Ganz allgemein lässt sich der Schluss

gewinnen, dass Vermindern der OH'-Ionenkonzentration die spez. Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrobenzamidbildung erhöht und umgekehrt. Dieser Schluss wird in zwei weitern Versuchen aufs neue bestätigt, in denen die Konzentration der OH'-Ionen vergrössert wurde, wodurch der Wert für die Reaktionsgeschwindigkeit fiel.

Versuch 14. $a = 10{\cdot}90$ ccm. $\vartheta = 20°$.

25 ccm Benzaldehydlösung + 25 ccm Ammoniaklösung + 25 ccm Wasser.

Mittel: $k = 0{\cdot}141$.

Durch Zusatz von Wasser wurde die Dissoziation von Ammoniumhydroxyd befördert und dadurch der relative Gehalt an OH'-Ionen vergrössert, was tatsächlich eine Erniedrigung des k-Wertes bewirkte. Dies wird noch viel deutlicher in Versuch 15, wo der Lösung direkt OH'-Ionen in Form von norm. Natronlauge zugesetzt wurden.

Versuch 15. $a = 16{\cdot}90$ ccm. $\vartheta = 20°$.

100 ccm Lösung + 2 ccm-norm.-$NaOH$.

Mittel: $k = 0{\cdot}028$.

Eine starke Erhöhung der OH'-Ionenkonzentration führt hier übrigens noch zu einer andern bekannten Reaktion:

$$2\,C_6H_5CHO + NaOH = C_6H_5COONa + C_6H_5CH_2OH$$ [1])

die von C. Pomeranz[2]) gemessen wurde und sich als Reaktion dritter Ordnung erwiesen hat.

VI. Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Bildung von Hydrobenzamid zu ermitteln, wurde die Reaktion noch bei 30° und 40° gemessen. Es trat wie bei den meisten Reaktionen mit steigender Temperatur eine starke Erhöhung der spez. Reaktionsgeschwindigkeit ein; hingegen wurde mit zunehmender Temperatur das Gleichgewicht bedeutend zu Ungunsten des Hydrobenzamids verschoben.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1420 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 253 (1901).

Versuch 16. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 30°$.

t	$a - x$	x	$x\%$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
130	13·85	2·25	14·0	0·416
257	12·30	3·80	23·6	0·400
317	11·80	4·30	26·7	0·383
440	11·10	5·00	31·0	0·341
517	10·60	5·50	34·2	0·334
630	10·20	5·90	36·7	0·306
890	9·50	6·60	41·0	0·260

Um diese experimentellen Daten zu kontrollieren, wurde der Versuch wiederholt. Die dazu verwendete Benzaldehydlösung war zwei Tage alt, was schon deutlich in Erscheinung trat, indem k höher ausfiel.

Versuch 17. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 30°$.

t	$a - x$	x	$x\%$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
19	15·05	1·05	6·5	0·474
67	14·70	1·40	8·7	0·484
204	12·58	3·52	21·9	0·457
244	12·15	3·95	24·5	0·444
294	11·72	4·38	27·2	0·423
360	11·28	4·82	29·9	0·395
396	11·05	5·05	31·4	0·384
1465	9·05	7·05	43·8	0·177
1680	9·03	7·07	43·9	0·155
1700	9·05	7·05	43·8	—

Wir haben schon früher bei der Diskussion der Konstanten von Versuch 5 gesehen, dass das Alter der Benzaldehydlösung, wenn bereits eine Oxydation zu Benzoesäure stattgefunden hat, die spez. Reaktionsgeschwindigkeit deutlich erhöht. Damit in Übereinstimmung stehen auch die höheren k in vorstehendem Versuch gegenüber den Werten von Versuch 16.

Versuch 16 mit einer frisch hergestellten Lösung nachgeprüft, ergab folgende Werte.

Versuch 18. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 30°$.

t	$a - x$	x	$x\%$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
250	12·40	3·70	23·0	0·398
398	11·25	4·85	30·1	0·361
820	9·70	6·40	39·8	0·268
890	9·50	6·60	41·0	0·260

Ein Vergleich der Resultate von Versuch 16 und 18, wie er in Fig. 3, Kurve I, graphisch durchgeführt wurde, worin die Werte aus Versuch 16 mit ⊙, diejenigen aus Versuch 18 mit ⊡ bezeichnet sind, ergibt gute Übereinstimmung beider Versuchsreihen. Kurve II derselben Figur stellt Versuch 19 dar. Auffallend ist die stark fallende Tendenz des k, die in der Nähe des Gleichgewichts besonders gross ist.

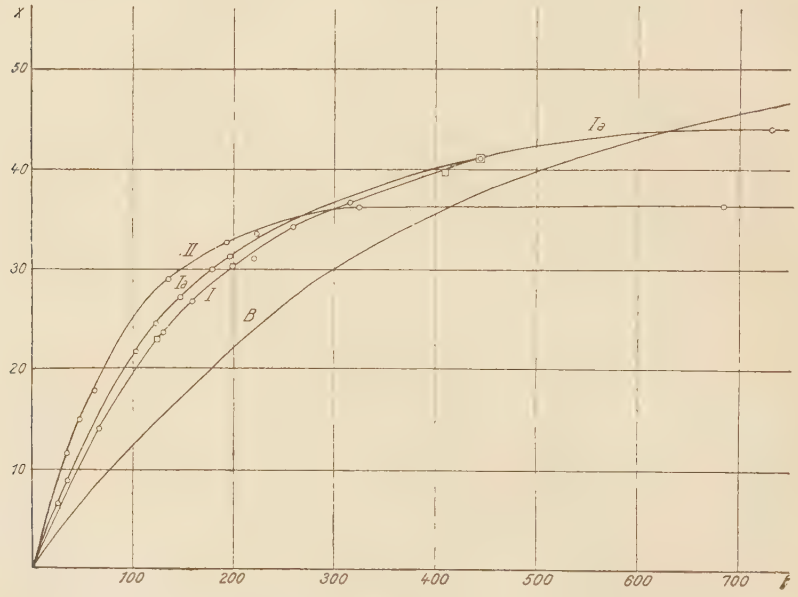


Fig. 3.
Einfluss der Temperatur auf die Hydrobenzamidbildung.
Erklärung siehe oben.

Versuch 19. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 40°$.

t	$a - x$	x	$x\%$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
67	14·25	1·85	11·5	0·645
93	13·70	2·40	14·9	0·627
123	13·25	2·85	17·7	0·582
272	11·43	4·67	29·0	0·500
392	10·85	5·25	32·6	0·413
447	10·70	5·40	33·5	0·376
662	10·25	5·85	36·3	0·306
1372	10·28	5·82	36·2	—
1562	10·28	5·82	36·2	—

Die spez. Reaktionsgeschwindigkeit hat sich gegenüber $k_{20} = 0.233$ bei einer Temperaturerhöhung um 10° beinahe verdoppelt, und bei einer solchen von 20° ungefähr verdreifacht, wenn wir für k_{30} und k_{40} die ersten Werte zum Vergleich heranziehen.

VII. Einfluss der Konstitution auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Schon van 't Hoff, Reicher u. a. haben die Beziehungen der spez. Reaktionsgeschwindigkeit zur Konstitution zum Gegenstand ihrer Forschungen gemacht. —

In neuester Zeit sind derartige Untersuchungen auch in der physikalisch-chemischen Anstalt der Universität Basel unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli durchgeführt worden[1]. — Meine nachfolgenden Messungen an substituierten und homologen Benzaldehyden haben zum Zweck, in dieser Frage neues Tatsachenmaterial zu beschaffen, um im Verein mit den bereits erschienenen Arbeiten unsere Kenntnisse darin zu fördern.

Für die Versuche, die nach der bisherigen Methode unter Beschränkung auf die Temperatur von 20°, mit Ausnahme von Toluylaldehyd, verfolgt wurden, dienten nur reine Materialien. Diese waren zum Teil Kahlbaumpräparate, zum Teil aber nach der Gattermann-Kochschen Synthese selbst dargestellt.

In der Herstellung der Lösungen verfuhr ich bei flüssigen Aldehyden ganz gleich wie bei Benzaldehyd; kristallisierte Aldehyde wurden durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt und die nötigen Mengen abgewogen. — Im folgenden gebe ich die experimentellen Daten; dabei sind die einzelnen Versuchsreihen mit den Aldehyden überschrieben.

1. *p*-Toluylaldehyd.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf *p*-Toluylaldehyd entsteht das bekannte *p*-Trimethylhydrobenzamid[2]

$$3\,CH_3 . C_6H_4 . CHO + 2\,NH_3 = (C_6H_4 . CH_3 . CH:)_3N_2 + 3\,H_2O.$$

Auch hier hat Francis den entsprechenden Aldehydammoniak isolieren können. Infolgedessen erwartete ich ebenfalls, dass sich die Reaktion innerhalb gewisser Grenzen als bimolekular erweisen wird. Der verwendete *p*-Toluylaldehyd wurde nach der Synthese von Gatter-

[1] Fr. Bürki, Helv. **1**, 231 (1918); W. Wege, Diss., Leipzig (1919); A. L. Bernoulli und Wege, Helv. **2**, 511 (1919).

[2] Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2218 (1909).

mann-Koch[1]) dargestellt und im weiteren gleich verfahren wie bei Benzaldehyd.

Versuch 20. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 20°$.

t	$a-x$	x	$x\%$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
38	15·40	0·70	4·4	0·398
91	14·60	1·50	9·3	0·376
155	13·85	2·25	13·9	0·349
335	12·35	3·75	23·3	0·302
433	11·75	4·35	27·0	0·285
513	11·25	4·85	30·1	0·280
1400	9·05	7·05	43·8	0·185
1983	8·55	7·55	46·9	0·148

Mittel: $k = 0{\cdot}332$

Das Versuchsergebnis besagt: k hat zwar stetig fallenden Gang, trotzdem muss man schliessen, dass im Vergleich zum Wert $k = 0{\cdot}233$ für Benzaldehyd hier beim p-Toluylaldehyd k mit einem mittleren Wert (aus den sechs ersten Werten berechnet) von 0·332 durch die Methylgruppe in p-Stellung zweifellos erhöht wird. Der Ersatz von p-ständigem Wasserstoff im Kern durch das Radikal CH_3 bewirkt also eine erhöhte Reaktionsfähigkeit gegenüber Ammoniak. — Was hier die Reaktionsordnung anbetrifft, so kann diese nicht mehr als streng bimolekular gelten.

Versuch 21. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 30°$.

t	$a-x$	x	$x\%$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
65	14·50	1·60	9·9	0·565
103	13·95	2·15	13·4	0·498
247	13·35	3·75	23·3	0·409
347	11·75	4·35	27·0	0·355
458	11·35	4·75	29·5	0·304

Versuch 22. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 40°$.

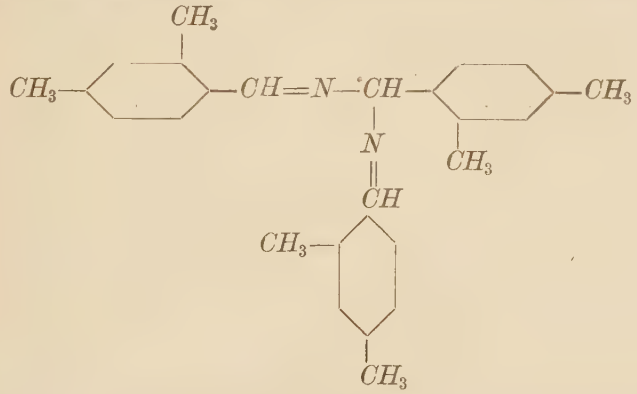
t	$a-x$	x	$x\%$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
17	15·05	1·05	6·5	1·367
145	12·90	3·20	19·9	0·570
309	12·15	3·95	24·5	0·350
407	11·95	4·15	25·8	0·284
1290	11·90	4·20	26·1	0·091
1350	11·90	4·20	26·1	—

[1]) Gattermann. Die Praxis d. org. Chemikers, 12. Aufl., S. 309.

Durch vorstehende Messungen bei 30° und 40° prüfte ich auch beim *p*-Toluylaldehyd den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Wie beim Benzaldehyd, so wird auch hier die spez. Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt bei 10°, bzw. verdreifacht bei 20° Temperaturerhöhung.

2. *m*-Xylylaldehyd.

Führen wir in *p*-Toluylaldehyd eine zweite Methylgruppe ein und gehen z. B. von *m*-Xylylaldehyd aus, so muss mit Ammoniak aus Analogie das noch nicht bekannte *o*-, *p*-Hexamethylhydrobenzamid



resultieren. Der verwendete *m*-Xylylaldehyd wurde nach Gattermann[1]) dargestellt und über Wasserstoff destilliert. Das Versuchsergebnis ist folgendes.

Versuch 23. $a = 15{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 20°$.

Mittel: $k = 0{\cdot}284$.

Die Einführung einer zweiten Methylgruppe setzt k im Vergleich zu dem Wert für *p*-Toluylaldehyd mit nur einer Methylgruppe merklich herab; hingegen nur so, dass k immerhin noch wesentlich grösser ist, als bei Benzaldehyd. Der zweite Methylsubstituent erhöht also die Stabilität des Moleküls.

Meine Absicht, den Einfluss eines Äthylsubstituenten zu studieren. liess sich nicht verwirklichen, da ich den Äthylbenzaldehyd nach den Angaben von L. Gattermann[2]) nicht erhalten konnte. Ein solcher ist auch in der Literatur nicht bekannt.

---

[1]) Ann. d. Chemie **347**, 372 (1906).

[2]) Die Praxis d. org. Chemikers, 12. Aufl., S. 309.

3. Anisaldehyd.

Im Anisaldehyd haben wir eine Methoxylgruppe in *p*-Stellung. Anisaldehyd gibt mit Ammoniak das bekannte Hydroanisamid[1])

$$(CH_3O \,.\, C_6H_4 \,.\, CH:)_3N_2.$$

Den Anisaldehydammoniak konnte Fr. Francis als Zwischenprodukt nicht isolieren[2]).

Versuch 24. $a = 16{\cdot}00$ ccm. $\vartheta = 20°$.

Mittel: $k = 0{\cdot}098$.

Die Konstanz von k für bimolekulare Ordnung weist, wie in den vorhergehenden Fällen, auf stufenweisen Verlauf der Reaktion hin. Die Methoxylgruppe bremst die Reaktion stark, so dass k von 0·233 auf 0·098, also um mehr als die Hälfte sinkt.

Zur Messung verwendete ich ein reines Kahlbaum-Präparat; desgleichen auch im nächsten Versuch mit Zimtaldehyd.

4. Zimtaldehyd.

Gehen wir vom Zimtaldehyd aus, der wegen der Doppelbindung als besonders reaktionsfähig gilt, so kommen wir zum bekannten Hydrocinamid[3])

$$(C_6H_5 \,.\, CH:CH \,.\, CH:)_3N_2.$$

Hier wurden die Titrationen mit fortschreitender Reaktion schwieriger und der Farbenumschlag unschärfer. Diese Schwierigkeiten konnten leicht dadurch behoben werden, dass beim Titrieren etwas Äther zugegeben wurde, wodurch eine klare Lösung entstand. Nun wurde der Farbenumschlag scharf. Aus letzterem Grunde wurde die Reaktion sowohl in alkoholischer wie auch in ätherischer Lösung gemessen. Das Ergebnis mit ätherischer Zimtaldehydlösung darf als sehr zuverlässig bezeichnet werden; zum Vergleich mit den anderen Messungen müssen aber die ebenfalls guten Werte, die in alkoholischer Lösung erzielt wurden, herangezogen werden.

Versuch 25. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 20°$.

Alkoholische Lösung. Mittel: $k = 1{\cdot}499$.

Wie zu erwarten war, beschleunigte die ungesättigte Gruppe mit Äthylenbildung die Reaktion äusserst stark, so dass sich hier k im Vergleich zum Benzaldehyd über 6 mal grösser erweist.

---

[1]) Beilstein III, 3. Aufl., S. 81; Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2218 (1909).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2218 (1909).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 2210 (1884).

Versuch 26. $a = 16{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 20°$.

Ätherische Lösung. Mittel: $k = 1{\cdot}340$.

In ätherischer Lösung fällt k etwas niedriger aus als in alkoholischer. k steigt zuerst langsam an, wird dann aber konstant und erreicht denselben Wert, wie in den letzten Bestimmungen des vorigen Versuchs. Der prozentuale Umsatz, der auf $62{\cdot}5\,\%$ anwächst, stimmt bei beiden Versuchen in den Endwerten gut überein.

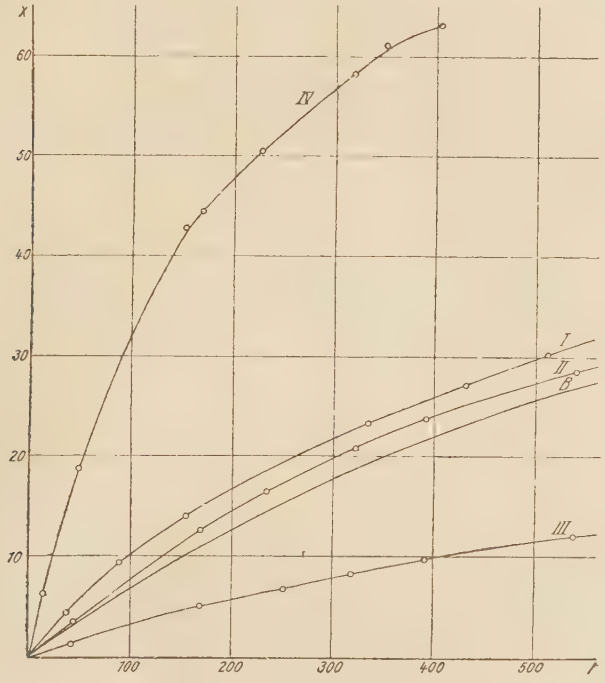


Fig. 4.

Einfluss der Konstitution auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei 20° C.
Kurve I: *p*-Toluylaldehyd (Versuch 20); Kurve III: Anisaldehyd (Versuch 24);
Kurve II: *m*-Xylylaldehyd (Versuch 23); Kurve IV: Zimtaldehyd (Versuch 24);
B: Benzaldehyd (Versuch 1 und 2).

Die Ergebnisse der Versuche 20, 23, 24 und 25 sind in Fig. 4 graphisch zusammengestellt. Zum Vergleich ist auch die Kurve für Hydrobenzamid eingetragen.

5. *p*-Chlorbenzaldehyd.

p-Chlorbenzaldehyd vom Schmelzpunkt 47·2°, sowie die noch weiter untersuchten Aldehyde, sind „Ciba-Präparate", die durch mehr-

maliges Umkristallisieren gereinigt wurden. *p*-Chlorbenzaldehyd muss mit Ammoniak zum *p*-Trichlorhydrobenzamid

$$(p\text{-}Cl\,.\,C_6H_4\,:)_3N_2$$

führen, das noch nicht dargestellt wurde. Der Farbenumschlag ist gut.

Versuch 27. $a = 15{\cdot}70$ ccm. $\vartheta = 20°$.

Mittel: $k = 0{\cdot}682$.

Der negative Chlorsubstituent bewirkt grössere Reaktionsfähigkeit.

6. *m*-Nitrobenzaldehyd.

Der verwendete *m*-Nitrobenzaldehyd hat den Schmelzpunkt 58·5°. Das resultierende *m*-Trinitrohydrobenzamid[1]) ist bekannt:

$$(m\text{-}NO_2\,.\,C_6H_4\,.\,CH\,:)_3N_2.$$

Versuch 28. $a = 15{\cdot}70$ ccm. $\vartheta = 20°$.

t	$a-x$	x	x%	$k = \frac{1}{t}\cdot\frac{x}{a(a-x)}$
127	13·40	2·30	14·7	0·462
349	11·80	3·90	24·8	0·323
432	11·25	4·45	38·3	0·313
542	10·55	5·15	32·8	0·308

Mittel (erster Wert nicht einbezogen): $k = 0{\cdot}315$

Im ersten Wert ist k bedeutend grösser als in den drei weiteren, welche unter sich ziemlich konstant sind, berechnet für die bimolekulare Reaktionsordnung. Der schlecht zu beobachtende Farbenumschlag lässt sich durch Ätherzusatz bei der Titration teilweise verbessern.

7. *p*-Nitrobenzaldehyd.

Meines Wissens wurde das entsprechende Hydramid, *p*-Trinitrohydrobenzamid

$$(p\text{-}NO_2\,.\,C_6H_4\,.\,CH\,:)_3N_2$$

noch nicht dargestellt. Wegen der geringen Löslichkeit von *p*-Nitrobenzaldehyd musste die Messung mit einer 0·25 norm. Lösung durchgeführt werden. Das Präparat zeigte den Schmelzpunkt 108·5°. Beim Probenehmen und Eingiessen in Wasser fällt der Aldehyd in feinen

[1]) Ann. d. Chemie **79**, 272 (1851).

Nadeln aus; der Umschlag ist sehr scharf. Die Titrationen wurden mit 0·1 norm. Salzsäure durchgeführt. Die Bürette erlaubte genaue Ablesung auf $^1/_{50}$ ccm.

Versuch 29. $a = 7{\cdot}85$ ccm. $\vartheta = 20°$.

t	$a - x$	x	$x\,\%$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
26	7·82	0·03	0·4	0·202
55	7·80	0·05	0·6	0·159
255	7·70	0·15	1·9	0·104
405	7·60	0·25	3·2	0·111
1335	7·00	0·85	10·8	0·124
1685	6·25	1·60	20·4	0·208
1875	6·00	1·85	23·6	0·225

Mittel (unter Ausschluss des letzten Wertes): $k = 0{\cdot}162$

Die k weisen einen sonderbaren Verlauf auf, indem sie zuerst fallen, um hernach wieder langsam anzusteigen. Die bimolekulare Reaktionsordnung ist daher nicht sicher erwiesen. Während die Nitrogruppe in *m*-Stellung reaktionsbeschleunigend wirkt, bremst sie in *p*-Stellung, um als *o*-Substituent von ganz ähnlicher Wirkung wie in *p*-Stellung zu sein.

8. *o*-Nitrobenzaldehyd.

Daraus ist zu erwarten ein *o*-Trinitrohydrobenzamid

$$(o\text{-}NO_2C_6H_4CH:)_3N_2.$$

Zur Messung der Bildungsgeschwindigkeit dieses noch unbekannten Hydramids ging ich von *o*-Nitrobenzaldehyd aus, das den Schmelzpunkt 45·5° zeigte. Die geringe Löslichkeit dieses Aldehyds zwang mich wieder, eine nur 0·25 norm. Lösung anzuwenden und mit $^1/_{10}$ norm. Salzsäure zu titrieren. Bei der Titration ist der Farbenumschlag in diesem Falle schwer genau zu erkennen, da er nicht scharf erfolgt. Aus diesem Grunde beansprucht das Resultat dieser Messung keine grosse Genauigkeit, obwohl die k-Werte ziemlich konstant sind, wenn man nur die ersten Titrationen berücksichtigt.

Versuch 30. $a = 7{\cdot}10$ ccm. $\vartheta = 20°$.

Mittel: $k = 0{\cdot}182$.

Um eine rasche Übersicht und zugleich einen bequemen Vergleich der Versuche 27—30 zu erhalten, sind deren Ergebnisse in Fig. 5 graphisch aufgetragen.

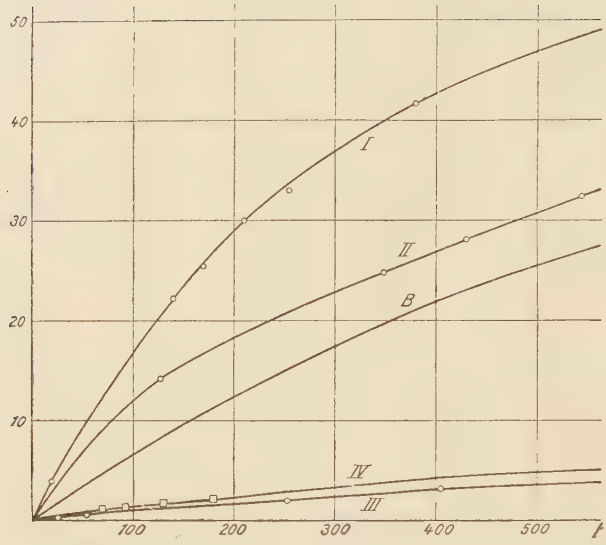


Fig. 5.

Einfluss der Konstitution auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei 20°.

Kurve I: *p*-Chlorbenzaldehyd (Versuch 27); Kurve III: *p*-Nitrobenzaldehyd (Versuch 29); Kurve II: *m*-Nitrobenzaldehyd (Versuch 28); Kurve IV: *o*-Nitrobenzaldehyd (Versuch 30). *B*: Benzaldehyd (Versuch 1 und 2).

Ich stelle hier zum Schluss die gefundenen spez. Reaktionskonstanten zusammen, nicht um anschliessend daran weitgehende theoretische Spekulationen anzuknüpfen, sondern um vielmehr nur die sich daraus ergebenden Tatsachen festzustellen.

Tabelle 2.

Konstitution und Bildungsgeschwindigkeit von Hydramiden bei 20°.

Aldehyd — Ammoniak	$k \cdot 10^3$	Hydramid
1. Zimtaldehyd	1499	Hydrocinamid
2. *p*-Chlorbenzaldehyd	682	*p*-Trichlorhydrobenzamid
3. *p*-Toluylaldehyd	332	*p*-Trimethylhydrobenzamid
4. *m*-Nitrobenzaldehyd	315	*m*-Trinitrohydrobenzamid
5. *m*-Xylylaldehyd	284	*o*-, *p*-Hexamethylhydrobenzamid
6. **Benzaldehyd**	**233**	**Hydrobenzamid**
7. *o*-Nitrobenzaldehyd	182	*o*-Trinitrohydrobenzamid
8. *p*-Nitrobenzaldehyd	162	*p*-Trinitrohydrobenzamid
9. Anisaldehyd	98	Hydroanisamid

Die Tabelle ist nach den fallenden numerischen Werten von k geordnet, woraus ich folgendes entnehme:

1. Doppelbindung und ebenso Chlor als p-Substituent im Kern erhöhen die Bildungsgeschwindigkeit um den sechs- bzw. dreifachen Wert.

2. Die Einführung einer Methylgruppe in p-Stellung im Kern erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit, während ein zweiter gleichnamiger Substituent in o-Stellung (z. B. m-Xylylaldehyd) dieselbe leicht erniedrigt, und zwar so, dass sie immer noch grösser ist, als beim Grundtypus Benzaldehyd.

3. Die Methoxylgruppe im Anisaldehyd bremst die Geschwindigkeit um mehr als die Hälfte ab.

4. Die Nitrogruppe in m-Stellung erhöht die Bildungsgeschwindigkeit wesentlich, während diese von demselben Substituenten in o-, und noch mehr in p-Stellung unter den normalen Wert herabgesetzt wird.

Noch eine Tatsache, die bei den Messungen in Erscheinung trat, veranlasst mich, nach einer Erklärung zu suchen. Es ist dieses die in vielen Fällen gemessene erhöhte Anfangsgeschwindigkeit bei Hydramidbildungen mit nachfolgender fallender Tendenz für k. G. Piazza[1]) ist in seiner Arbeit über Bildung und Zerfall der Phloroglucinkarbonsäure auf ähnliche Verhältnisse gestossen. Bei ihm zeigte sich eine erhöhte Anfangsgeschwindigkeit bei der Bildung des phloroglucinkarbonsauren Salzes, für deren Erklärung er den Chemismus der Reaktion heranzieht. Danach führt die Bildung über ein Zwischenprodukt, indem sich primär Phloroglucinkarbonat bildet, das weiter in das karbonsaure Salz übergeht. Dabei nimmt Piazza an, dass die erste, schneller verlaufende Reaktion anfänglich die Reaktionskonstante k erhöht, um hernach langsam dem Geschwindigkeitswert der Isomerisation zuzustreben.

Auf die gleichen Prinzipien habe ich schon an anderer Stelle hingewiesen und diese dürften auch für meine Resultate im wesentlichen eine annehmbare Erklärung bieten. — Die Vermutung, es könne sich in den Versuchen mit fallendem k um eine andere Reaktionsordnung als um die bimolekulare handeln, ist hinfällig, da die Berechnung für keine Ordnung konstantere Werte für k ergibt. Die Zahlen ergeben für die zweite Reaktionsordnung noch die beste Annäherung an die Konstanz. Für die gemessenen Reaktionen darf in allen Fällen

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 183 (1919).

letzten Endes bimolarer Verlauf angenommen werden. Dieser ist nur dadurch gestört, dass die erste Stufe der Reaktion, das ist die Bildung des Aldehydammoniaks, die sich molekulartheoretisch als trimolekular erweisen sollte, eine andere, d. h. eine grössere Geschwindigkeit besitzt, als die zweite Stufe, die Umlagerung des Aldehydammoniaks in das entsprechende Hydramid. Letzterer Vorgang drückt als der langsamere der Reaktion Typus und Ordnung auf.

Aus den empirisch gefundenen Werten geht hervor, dass wir es mit streng bimolarer Reaktion zu tun haben bei folgenden Aldehyden: Benzaldehyd, *m*-Xylylaldehyd, Anisaldehyd, Zimtaldehyd, *o*-Chlorbenzaldehyd und *m*-Nitrobenzaldehyd, während Reaktionen von nur angenähert bimolarer Ordnung vorliegen bei: *p*-Toluylaldehyd, *o*- und *p*-Nitrobenzaldehyd.

VIII. Das Gleichgewicht.

Bei den Geschwindigkeitsmessungen wurden die Versuche oft bis zu Ende der Reaktion verfolgt. Dabei zeigte sich, dass ein Gleichgewicht besteht, worauf ich schon an anderer Stelle in der vorliegenden Arbeit hingewiesen habe. Nach der bestehenden Auffassung über das Gleichgewicht betrachtet man dieses als einen stationären Zustand, hervorgegangen aus der Superposition von Bildung und Zerfall. Die Reaktion ist also umkehrbar, indem Hydrobenzamid in Aldehyd und Ammoniak zerfällt. Dabei beibt es unentschieden, ob der Zerfall wie die Bildung über die Zwischenstufe, den Aldehydammoniak verläuft, oder ob er direkt zu Aldehyd und Ammoniak führt, wie in der nachstehenden Gleichung durch Pfeile angedeutet wird:

$$C_6H_5CHO + NH_3 \rightleftarrows C_6H_5CH(OH)NH(OH)CHC_6H_5$$
$$\uparrow \qquad\qquad \searrow \nearrow$$
$$(C_6H_5CH)_3N_2.$$

Versuche zur Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit scheiterten u. a. an der geringen Löslichkeit von Hydrobenzamid, was sehr geringe Ammoniakzunahme und daher grosse Ungenauigkeit bei der Titration nach sich ziehen musste.

Wie man aus Versuch 1 mit Benzaldehyd erkennt, stellte sich bei 20° das Gleichgewicht nach 1800 Minuten für $x = 48{\cdot}4\,\%$ ein. Viel deutlicher tritt das Gleichgewicht hervor in den Versuchen, in denen Ammoniumchlorid zugesetzt wurde. Dadurch war das Gleichgewicht schon nach 400—500 Minuten erreicht (vgl. Versuche 7—9). Wie zu erwarten war, wurde das Gleichgewicht durch die Zusätze nicht verändert.

Um die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts zu ermitteln, wurde dieses auch für die Temperaturen von 30, 40 und 50° festgestellt. Die Zahlen für 30° und 40° können wir den Versuchen 17 und 19 entnehmen.

Versuch 17.
Benzaldehyd 30°

t	x%
1465	43·8
1680	43·9
1700	43·8

Versuch 19.
Benzaldehyd 40°

t	x%
662	36·3
1372	36·2
1562	36·2

Aus einem Versuch mit Benzaldehyd bei 50° erhielt ich:

t	x%
305	23·2
365	23·2

Mit steigender Temperatur wird also das Gleichgewicht zu Ungunsten des Hydrobenzamids verschoben.

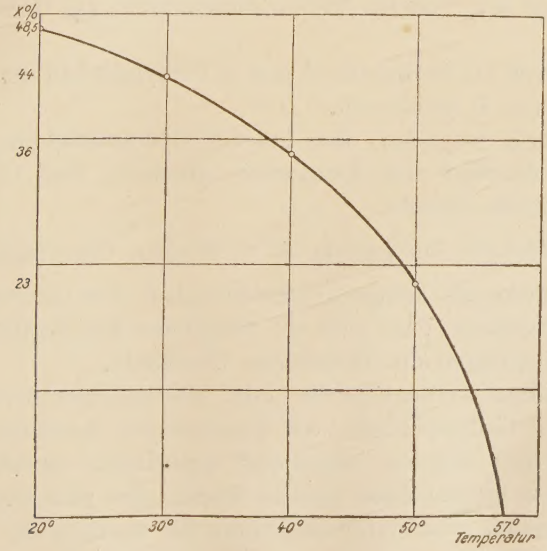


Fig. 6.
Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes.

Tragen wir in Fig. 6 die Gleichgewichte in Prozenten der Bildung als Ordinaten mit den zugehörigen Temperaturen als Abszissen auf, so kann man aus dem mutmasslichen Verlauf der Kurve diejenige Temperatur bestimmen, bei der die Bildung infolge der entgegenwirkenden Zersetzung gleich Null wird. Wie man aus der graphischen Darstellung ersieht, liegt für die Bildung von Hydrobenzamid die oberste Temperaturgrenze bei ungefähr 57°.

Über Gleichgewichte bei andern Aldehyden verweise ich auf die entsprechenden Abschnitte in Kapitel VII.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gefunden, dass sich Ammoniak mit Salzsäure und Hämatoxylin als Indikator neben Hydramiden titrieren lässt.

2. Nach dieser Methode wurde die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Ammoniak auf aromatische Aldehyde in alkoholischer Lösung gemessen; dabei gelangten folgende Aldehyde zur Untersuchung: Benzaldehyd, *p*-Toluyl-, *m*-Xylyl-, Anis- und Zimtaldehyd, sowie *p*-Chlor-, *o*-, *p*- und *m*-Nitrobenzaldehyd.

3. Die Bildung von Hydrobenzamid erwies sich innerhalb eines gewissen Zeitraums bei 20° als streng bimolekular. Auch die Bildung der aus den oben genannten Aldehyden korrespondierenden Hydramiden erwies sich in den meisten Fällen einwandfrei als Reaktion zweiter Ordnung.

4. Es wurde bei Benzaldehyd und *p*-Toluylaldehyd die Temperaturabhängigkeit von k untersucht.

5. Es wurde gefunden, dass bei der Hydramidbildung ein Gleichgewicht mit Aldehyd und Ammoniak einerseits und Hydramid und Wasser anderseits besteht:

(Aldehyd) Ammoniak) $\rightleftarrows$ (Wasser) (Hydramid).

6. Es wurde die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts geprüft und festgestellt, dass sich mit steigender Temperatur das Gleichgewicht zu Ungunsten des Hydramids verschiebt.

7. Reaktionsbeschleunigende und reaktionshemmende Einflüsse durch Zusätze löslicher Stoffe, wie Benzoesäure, Ammoniumsulfat und Natriumhydroxyd wurden eingehend quantitativ verfolgt. Für die Wirkungen der untersuchten Zusätze wurde eine gemeinsame Ursache erkannt: nämlich Dissoziationsänderung für Ammoniak. Vermindern der Hydroxylionenkonzentration erhöht die spez. Reaktionsgeschwindigkeit und umgekehrt.

8. Doppelbindung und ebenso Chlor als *p*-Substituent im Kern des Aldehyds erhöhen die Bildungsgeschwindigkeit um das sechs- bzw dreifache.

9. Die Einführung einer Methylgruppe in *p*-Stellung im Kern (*p*-Toluylaldehyd) erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit, während ein zweiter gleichnamiger Substituent in *o*-Stellung (*m*-Xylylaldehyd) dieselbe leicht erniedrigt und zwar so, dass sie immer noch grösser ist, als beim Grundtypus Benzaldehyd.

10. Die Methoxylgruppe im Anisaldehyd bremst die Geschwindigkeit um mehr als die Hälfte ab.

11. Die Nitrogruppe in *m*-Stellung erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich, während diese von demselben Substituenten in *o*- und noch mehr in *p*-Stellung unter den normalen Wert herabgesetzt wird.

12. Bei der Hydrobenzamidbildung hat sich die Leitfähigkeit als konstant erwiesen (gemessen bei 0° und 20°). Die Ionenkonzentration ändert sich also nicht merklich.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

Vita.

Ich, Friedrich Dobler, von Basel, wurde geboren in Basel am 25. August 1896 als Sohn des Theodor Dobler, Abwart, und der Maria geb. von Wartburg von Basel.

Ich besuchte die hiesige Primarschule, die untere und die obere Realschule, wo ich im September 1915 das Reifezeugnis erhielt. Im Oktober desselben Jahres begann ich das Chemiestudium an der Universität Basel. Ich arbeitete zuerst in der anorganischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, dessen Vorlesungsassistent ich im Sommersemester 1917 war. Nach bestandenem anorganischen Verbandsexamen im Juli 1917 arbeitete ich in der organischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Im Sommersemester 1918 amtete ich aushilfsweise als Chemielehrer an der Kantonschule in Solothurn. Im Januar 1919 bestand ich das organische Verbandsexamen, worauf ich in die physikalisch-chemische Anstalt eintrat und dort unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli vorliegende Arbeit begann, die ich auf Anfang Wintersemester 1920 abschliessen konnte.

Seit Mitte Februar 1919 war es mir vergönnt, in der physikalisch-chemischen Anstalt die Stelle eines Unterrichtsassistenten inne zu haben. In dieser Stelle verblieb ich bis Ende Oktober 1920. Seither bin ich als Privatassistent von Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli tätig.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli für seine Bemühungen und das Wohlwollen, das er mir stets entgegengebracht hat, meinen besten Dank auszusprechen.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

A. L. Bernoulli, Fr. Fichter, H. Rupe, G. Senn, A. Hagenbach, H. Zickendraht, H. Veillon, H. Kreis und P. Ruggli.

Allen diesen Herren danke ich bestens für ihre Bemühungen und Ratschläge.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.